Über die Umlagerung von Diazoaminobenzol in p-Amino-azobenzol

Das Phenyl-azo-2-naphtyl und seine Umwandlung in Naphtocarbazol

(Ein Beitrag zur Klärung des Reaktionsverlaufes der Indolsynthese von E. Fischer)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

WALTER THIER

aus Stuttgart

1937

Buchdruckerei Albert Becht, Tübingen, Hirschgasse 16

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen.

Dekan: Prof. Dr. Geiger

Referent: Prof. Dr. Meisenheimer

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1932.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. P. W. Neber im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. P. W. Neber für das mir in reichem Maße erwiesene Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

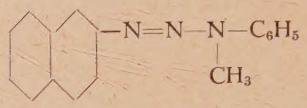
Gleichzeitig erlaube ich mir, dem Vorstand des Instituts Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer herzlichst zu danken für das mir während meiner Studienzeit stets bewiesene Wohlwollen.

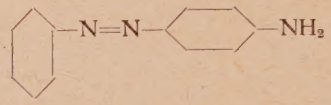
I.

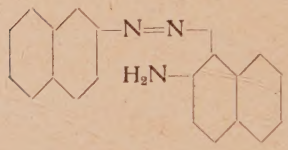
Die Diskussion über das Wesen der „Umlagerung" von Diazoaminobenzol in p-Amino-azobenzol ist beinahe so alt wie die Kenntnis der chemischen Bedingungen dieser Umwandlung. Nach der Veröffentlichung von E. Rosenhauer und H. Unger[1]) schien es, als ob endlich der Schlußstrich gezogen sei unter die langjährige Erörterung einer an und für sich nicht allzu kompliziert erscheinenden Reaktion. Die Fragestellung nach dem Chemismus der Umwandlung eines Triazens z. B. des $C_6H_5N{=}N{-}NH \cdot C_6H_5$ in die entsprechende p-Aminoazoverbindung lautete von jeher: Spielt die zugesetzte Säure (sei es in freier Form oder in Gestalt ihrer Salze) die Rolle eines Katalysators, unter dessen Einfluß die Azokomponente $C_6H_5 \cdot N{=}N{-}$ vom Stickstoff losgelöst wird, und tauscht sie nun mit dem paraständigen Wasserstoffatom des Benzolkerns den Platz, handelt es sich also um eine rein intramolekulare Reaktion? Die Erörterung dieser Frage darf als erledigt betrachtet werden, da eine Reihe zum Teil schon seit langer Zeit bekannter Versuche absolut gegen diese Auffassung spricht. Die andere Seite der Frage war die: spaltet die vorhandene Säure das Triazen primär in Base und Diazoniumsalz, und reagiert letzteres in zweiter Phase mit dem vorhandenen oder bei der Spaltung auftretenden Anilin nun unter „Kernkupplung" und Bildung von p-Amino-azobenzol? Letzterer Ansicht haben sich in neuerer Zeit die vorhin erwähnten Autoren angeschlossen, weil es ihnen gelang, zu zeigen, daß die Umsetzung von Phenyldiazoniumchlorid mit Anilin auch in salzsaurer Lösung direkt zu p-Amino-azobenzol führt, also unter ähnlich erscheinenden Bedingungen, die auch die fast quantitative Umwandlung von Diazoaminobenzol in p-Amino-azobenzol erzwingen. Abgesehen von der Höchstausbeute von 10 %, die bei dieser Kernkupplung erzielt werden, und dem Analogieschluß, dem keine absolute Beweiskraft zukommt, sprechen verschiedene Tatsachen gegen diese Auffassung über das Wesen der Umwandlung einer Diazoaminoverbindung in den entsprechenden Azofarbstoff.

1) B. 61, 392 [1928].

Kurze Zeit nach dem Erscheinen der erwähnten Arbeit erhielten P. W. Neber und A. Trißler[2]) bei dem Versuch, das Triazen I unter Verwendung von Anilin und seinem Hydrochlorid in den Azokörper II umzuwandeln, nicht die Spur desselben, noch die eventuell zu erwartende am Aminostickstoff methylierte Substanz, sondern als Produkt der Hauptreaktion den Azo-

I. 

II. 

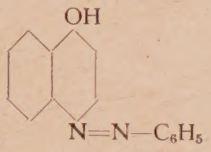
III. 

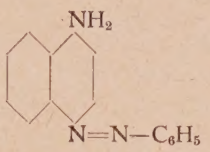
körper III, dessen Auftreten, wie die Genannten damals schon betonten, sich mit den Anschauungen Rosenhauers ohne weiteres nicht in Einklang bringen ließ. Aus diesem Grunde haben sich bereits P. W. Neber und A. Burgard[3]) mit der Umwandlung des Diazoaminobenzols in die isomere Azoverbindung näher befaßt und konnten sich auf Grund ihrer Befunde den Schlußfolgerungen der genannten Forscher nicht anschließen.

Sprechen doch auch ganz andere Gründe gegen die Auffassung der Spaltung des Diazoaminokörpers in Diazoniumsalz mit nachfolgender Kernkupplung. Rosenhauer und Unger kommen, gestützt auf ihre Untersuchungen, zu dem Schluß, daß zur Umwandlung von Diazoaminobenzol in p-Amino-azobenzol die zugesetzte Säure eine „conditio sine qua non" sei. Nun ließ sich jedoch zeigen, daß bei derartigen Reaktionen die Anwesenheit eine Säure überhaupt nicht erforderlich ist. So kann Diazoaminobenzol beim Behandeln mit Naphtolen in den Azofarbstoff IV bzw. sein Stellungsisomeres umgewandelt werden, und zwar beginnt diese Reaktion beim α-Naphtol bereits nach kurzem Stehen der beiden Komponenten in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur und läßt sich dabei auch in guter Aus-

2) Vgl. Inaug.-Diss. Trißler, Tübingen 1929, S. 23.
3) Vgl. Inaug.-Diss. A. Burgard, Tübingen, Juli 1930.

beute zu Ende führen. Dem eventuellen Einwand, daß man es bei Verwendung von Naphtolen immerhin mit „sauren" Substanzen zu tun habe, die das Diazoaminobenzol in Analogie an die Untersuchungen von O. Dimroth[4]) zunächst spalten und in den Diazoäther überführen, der dann zum Azofarbstoff umgelagert würde, diesem Einwand widersprechen die noch zu erwähnenden Umsetzungen.

IV. 

V. 

Denn genau wie mit Naphtolen reagieren Diazoaminoverbindungen mit Naphtylaminen und führen auch hier, im Falle des Diazoaminobenzols selbst, zu Azofarbstoffen analog V. Ja selbst beim Erwärmen von Diazoaminobenzol mit frisch destilliertem Anilin[5]) auf eine Temperatur von 70—75° gelang A. Burgard die Umwandlung in p-Amino-azobenzol in einer Ausbeute von 44—45 %. Bei den soeben genannten Reaktionen konnte angenommen werden, daß von einer Spaltung mit nachfolgender Kernkupplung in dem vorhin erwähnten Sinne wohl nicht mehr die Rede sei.

Inzwischen erschien eine Veröffentlichung von E. Rosenhauer[6]), welche die Beweiskraft der letztgenannten Ausführungen in Frage stellte. Aus diesem Grunde mußte ein Teil der Versuche von A. Burgard einer Nachprüfung unterzogen werden.

Rosenhauer zeigt in der erwähnten Arbeit, daß Diazoaminobenzol von vollkommen säurefreiem Anilin nicht in p-Amino-azobenzol übergeführt werden kann und zieht diese Tatsache als erneuten Beweis an für seine Auffassung über das Wesen der Umwandlung eines Triazens in den entsprechenden Azofarbstoff. Wir haben diesen Versuch wiederholt und müssen zugeben, daß Diazoaminobenzol von (über Aetzalkalien entsäuertem) Anilin auch nicht in Spuren in p-Amino-azobenzol umgewandelt werden kann. Allein ein negativer Be-

4) B. 41, 4012 [1908].

5) Vgl. Naomichi Yokojima (C. 1928 I, 2248), der diese Umsetzung bereits erwähnt, allein ohne experimentelle Daten anzugeben.

6) B. 63, 1056 [1930].

fund ist nicht unbedingt beweiskräftig, gelingt es doch zu zeigen, daß z. B. Diazoaminobenzol mit β-Naphtylamin (die beide durch wiederholtes Umkristallisieren aus stark alkalisch reagierenden Lösungsmitteln von jeder Spur einer Säure gereinigt waren) unter geeigneten Bedingungen reagiert und in guter Ausbeute den Farbstoff (analog V) liefert. Ja selbst Zugabe von geringen Mengen Natriumcarbonatlösung oder Natriumäthylat vermag diese Reaktion nicht zu verhindern.

Den Grund für das Mißverhältnis in der Ausbeute an p-Amino-azobenzol, die einerseits erhalten wird (10 %) bei der Umsetzung von Phenyldiazoniumchlorid mit einer wäßrigen Lösung von Anilinchlorhydrat und andererseits bei der Umwandlung von Diazoaminobenzol in trockenem Anilin mit Anilinchlorhydrat (rund 80 %), diese Ursache suchen Rosenhauer und Unger dem Umstande zuzuschreiben, daß das Diazoniumsalz in der wäßrigen Lösung viel schneller zersetzt werde als durch das trockene Anilin. Nun konnte aber die klassische Methode der Umwandlung von Diazoaminobenzol in p-Amino-azobenzol in wäßriger Lösung so gestaltet werden, daß die Ausbeute an letztgenannter Substanz solche, die in trockener Anilinlösung erhalten wird, noch übertrifft. Wenn man nämlich unter Anlehnung an den Versuch in der erwähnten Arbeit[7]) das Phenyldiazoniumchlorid nicht in fester Form in die wäßrige Lösung von salzsaurem Anilin einträgt, sondern durch Zugabe von Natriumnitrit in derselben erst erzeugt, so erhält man gleichzeitig eine äquivalente Menge äußerst fein verteilten Anilins und damit kuppelt das Diazoniumchlorid trotz der großen Menge vorhandenen Anilinchlorhydrats spontan zu Diazoaminobenzol, das sich sofort als dicker, rein gelber Brei ausscheidet. Ueberläßt man diese Suspension drei Tage sich selbst, so erhält man unter Umwandlung des gesamten Diazoaminobenzols in nahezu quantitativer Ausbeute p-Amino-azobenzol in Gestalt seines salzsauren Salzes.

Dieses Resultat würde im Sinne der „Kernkupplungstheorie" bedeuten, daß bei der allgemein gebräuchlichen Methode der Umwandlung des Diazoaminobenzols in überschüssiger Anilinlösung das Diazoaminobenzol durch die Salzsäure des gleichzeitig vorhandenen Anilinchlorhydrates gespalten wird in Anilin und Phenyldiazoniumchlorid. Dieses würde sofort wieder kuppeln

7) B. 61, 392 [1928].

zu Diazoaminobenzol und zu einem geringen Teil unter Kernkupplung zu p-Amino-azobenzol. Und dieser Kreislauf müßte sich bis zur völligen Umwandlung in das stabilere Isomere wiederholen. Das klingt deshalb nicht sehr wahrscheinlich, weil bei der üblichen Temperatur von 35—40° Phenyldiazoniumchlorid in nicht unerheblichem Maße zersetzt wird. Es läßt sich aber auch der direkte experimentelle Beweis führen, daß die Kernkupplungstheorie als Erklärung der Umwandlung von Diazoaminobenzol in p-Amino-azobenzol nicht aufrechterhalten werden kann. A. Burgard hatte bereits gezeigt, daß, wenn Diazoaminobenzol in sehr fein verteiltem Zustand in wäßriger Anilinchlorhydratlösung suspendiert wird, der eine bestimmte Menge 1—n Salzsäure zugesetzt ist, man in einer Ausbeute von 55 % p-Amino-azobenzol erhält, während in derselben Lösung die den zwei Gramm Diazoaminobenzol äquivalente Menge Phenyldiazoniumchlorid in der gleichen Zeit und bei gleicher Temperatur nur in Spuren zu p-Amino-azobenzol kuppelt. Um dem Einwand zu begegnen, daß die Menge der freien Säure bei den Parallelversuchen zwar anfangs die gleiche aber im Verlauf der Reaktion verschieden sei, da durch die Umwandlung des Diazoaminobenzols ein bestimmter Betrag der vorhandenen Salzsäure festgelegt wird, wurde die Umsetzung des Diazoaminobenzols von vornherein auch bei Gegenwart von noch mehr Säure durchgeführt, und trotz der Verwendung eines Ueberschusses von insgesamt 1 Mol Salzsäure wurden dennoch 32 % p-Amino-azobenzol erhalten, also unter Bedingungen, bei denen Phenyldiazoniumchlorid auch nicht mehr in Spuren zu p-Amino-azobenzol kuppelt.

Diese letzten Befunde, die unserer Ansicht nach absolut einwandfrei gegen die Hypothese der Spaltung des Diazoaminokörpers durch die Säure in Diazoniumsalz mit nachfolgender Kernkupplung sprechen, diese Befunde haben wir erweitert und in einer großen Serie von parallel laufenden Versuchen (die wir auszugsweise bringen) bewiesen, daß, wenn Naphtylphenyltriazen $C_{10}H_7N{=}N \cdot NH \cdot C_6H_5$ einerseits durch bestimmte und zwar verschiedene Mengen Salzsäure und salzsaures Anilin in den Azofarbstoff (III) umgewandelt wird, jedesmal die Ausbeute an Farbstoff diejenige um das vielfache übertrifft, die erhalten wird, wenn unter den gleichen Bedingungen die entsprechende Menge festes Naphtyldiazoniumchlorid zur Umsetzung gelangt. Folgende Tabelle möge das beweisen:

Anzahl cm³ an 1 — n HCl	A. Jeweils angewandte Menge Naphtyl-phenyl-triazen: 2,5 g			B. Angewandte Menge Naphtyl-diazoniumchlorid: 1,9 g		
	Ausbeute an Farbstoff roh	rein	Ausbeute an reinem Farbstoff: %	Ausbeute an Farbstoff roh	rein	Ausbeute an reinem Farbstoff: %
12	1,85 g	1,50 g	99,8	0.6 g	0,31 g	20,9
18	1,62 g	1,30 g	86,5	0,54 g	0,28 g	18,9
24	1,45 g	1,14 g	75,8	0,49 g	0,26 g	17,5
30	1,40 g	1,10 g	73,2	0,44 g	0,25 g	16,9
36	1,1 g	0,95 g	63,2	0,37 g	0,23 g	15,5
2 — n HCl						
18	1,06 g	0,65 g	43,3	0,15 g	0,10 g	6,7
24	0,95 g	0,63 g	41,9	0,14 g	0,07 g	4,7

Gerade die zuletzt durchgeführten Versuchsreihen beweisen unserer Ansicht nach einwandfrei, daß die Kernkupplung von Phenyl- bzw. naphtyl-diazoniumchlorid mit salzsaurem Anilin einerseits und die Umwandlung von Diazoaminobenzol bzw. durch Naphtylphenyltriazen durch Salzsäure in die entsprechenden Azofarbstoffe andererseits zwar das gleiche Endprodukt miteinander gemeinsam haben, aber in ihrem Wesen vollkommen verschiedene Reaktionen darstellen.

Die Wirkung einer Säure auf eine Diazoaminoverbindung ist, abgesehen von Nebenreaktionen, entsprechend den jeweiligen Bedingungen eine zweifache: entweder erfolgt Spaltung in Diazoniumsalz und das zugehörige Amin, oder es wird das Triazen in die entsprechende isomere Azoverbindung umgewandelt. Beide Prozesse verlaufen nebeneinander. Mit zunehmender Menge und Azidität der Säure wird die Spaltung zur Hauptreaktion und die Umwandlung in den Azofarbstoff immer mehr zurückgedrängt. Selbstverständlich [8]) reagiert unter ganz bestimmten Bedingungen (geringe Azidität) das Diazoniumsalz auch zu einem gewissen Betrage mit dem vorhandenen Amin unter Kernkupplung und Bildung des Azofarbstoffes, jedoch ist die Reaktionsgeschwindig-

8) In der Naphtalinreihe z. B. ist die Kernkupplung fast durchweg die Regel: So kann aus β-Naphtyldiazoniumchlorid und Anilin zwar sehr bequem die Diazoaminoverbindung erhalten werden, aber es gelingt unter den verschiedensten Bedingungen nicht, aus Phenyldiazoniumchlorid und β-Naphtylamin das Triazen zu erhalten, stets entsteht dabei der Azofarbstoff. Ebenso aus β-Naphtyldiazoniumchlorid und β-Naphtylamin selbst in essigsaurer Lösung.

keit[9]) dieses Kupplungsprozesses in der Benzolreihe kleiner als diejenige der Umwandlung des Triazens in sein Isomeres.

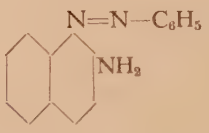
Nun haben Rosenhauer und Unger bewiesen, daß die Umsetzung von Phenyldiazoniumchlorid mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Anilin bis zu einem gewissen Betrage (10 %) zu p-Amino-azobenzol führt und zwar ohne Zwischenbildung von Diazoaminobenzol. Dementsprechend sollte man erwarten, daß β-Naphtyldiazoniumchlorid unter den gleichen Bedingungen den Azofarbstoff II liefern würde. In Wirklichkeit aber entsteht diese Substanz nur in ganz geringer Menge als Folge einer Nebenreaktion: das Hauptprodukt ist der Farbstoff III, dessen Auftreten ohne die Zwischenbildung einer Diazoaminoverbindung nur schwer erklärt werden kann. Nach der Kernkupplungstheorie wäre seine Entstehung wie folgt denkbar: Unter der Voraussetzung, daß zunächst das Triazen $C_{10}H_7—N=N—NH—C_6H_5$ entsteht, müßte dasselbe zum Teil in Naphtyldiazoniumchlorid und Anilin und bei der Verlagerung der Stickstoffdoppelbindung und des Iminowasserstoffs (was bei Innehaltung der gleichen Temperatur sehr unwahrscheinlich) in Naphtylamin und Phenyldiazoniumchlorid gespalten werden. Aus den beiden Naphtalinkomponenten wäre jetzt die Bildung des Azofarbstoffes III zu verstehen. Aber sonderbar müßte es erscheinen, wenn nicht gleichzeitig und zwar in nicht unerheblicher Menge auch der Farbstoff VI auftreten würde, der sich aus Phenyldiazoniumchlorid und β-Naphtylamin nicht nur in essigsaurer, sondern selbst in stark salzsaurer Lösung spontan bildet, wovon wir uns eigens überzeugt haben. Allein unter den Reaktionsprodukten der Umsetzung von β-Naphtyldiazoniumchlorid mit salzsaurem Anilin haben wir diese Substanz bis jetzt vergeblich gesucht. Auch versagt diese ganze Erklärung der Entstehung des Azofarbstoffes III im Moment, wenn statt des Naphtylphenyltriazens sein am Stickstoff methyliertes Derivat (I) verwendet wird, da auch bei seiner Umsetzung mit salzsaurem Anilin in der Hauptreaktion der Farbstoff III entsteht. Hier müßte ein weiteres Zwischenprodukt und zwar das Naphtylphenyltriazen angenommen werden.

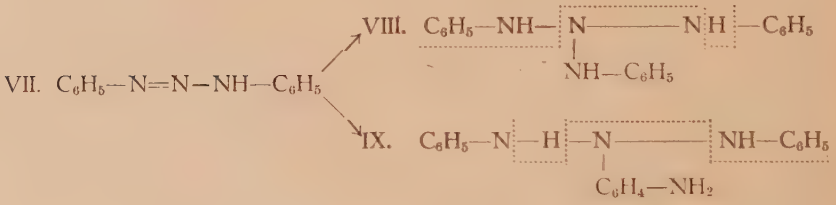
Aus allen bis jetzt angeführten Gründen geht unserer Ansicht nach hervor, daß die Kernkupplungstheorie dem Wesen des Uebergangs eines Triazens in den isomeren Azokörper nicht

9) B. 61, 392 [1928].

gerecht zu werden vermag. Zwar erscheint es gewagt, zumal bereits eine Reihe von Erklärungsversuchen sich als unhaltbar erwiesen hat, einer neuen Theorie über den Reaktionsverlauf dieser Umwandlung das Wort zu reden, aber trotzdem möchten wir, gestützt vor allem auf die experimentell erwiesene Tatsache, daß eine Säure zu diesem Umwandlungsprozeß nicht unbedingt erforderlich ist, wohl aber z. B. ein aromatisches Amin, annehmen, daß im Falle des Diazoaminobenzols selbst das gleichzeitig zugegebene oder durch die spaltende Wirkung der Säure entstehende Anilin sich an die Stickstoffdoppelbindung addiert. Diese Addition kann in verschiedener Art und Weise und zwar gleichzeitig erfolgen:

VI.





Dabei beteiligt sich entweder ein Wasserstoffatom der Aminogruppe (Substanz VIII) oder aber das zur Aminogruppe paraständige Kernwasserstoffatom (Substanz IX). Reaktion VIII wird vermutlich wegen der größeren Beweglichkeit des Wasserstoffatoms die Hauptreaktion darstellen. In beiden Fällen entstehen lockere Additionsverbindungen, die als Iso-tetrazane oder als substituierte Triazane aufgefaßt werden können. Infolge ihres labilen Zustandes werden sie das Bestreben zeigen, in einen gesättigteren Zustand überzugehen. Dabei wird Substanz VIII wieder zerfallen in Anilin und Diazoaminobenzol, das Triazan IX aber in Anilin und p-Amino-azobenzol. Dieser Prozeß wird sich beim zurückgebildeten Diphenyltriazen wiederholen, und da in dem System: Triazen-Triazan (VII und IX) das Gleichgewicht ganz auf Seite des Triazans (IX) liegt, wird die Bildung von VIII immer mehr zurückgedrängt und als Endprodukt erscheint über das Triazan IX der Azofarbstoff.

Unsere Annahme klingt sehr hypothetisch, kann aber durch Analogiefälle gestützt werden. Ueber Triazane ist nur sehr wenig bekannt. Sie können nach den Untersuchungen von O. Diels[10]) aus den Reaktionsprodukten aromatischer Amine mit Azodicarbonsäureester isoliert werden und stellen Substanzen ziemlich labiler Natur dar. So zerfällt z. B. das aus Anilin und Azoester erhaltene Triazan X in Berührung mit Salzsäure wieder in die Ausgangskomponenten[11]). Beim Erwärmen des mit p-Toluidin dargestellten Triazans XI[12]) in einem indifferenten Lösungsmittel erfolgt die Spaltung im Sinne der Punktierung und als die stabileren Endprodukte werden aus zwei Molekülen: Azotoluol und Hydrazodicarbonsäureester erhalten. Daß bei der Atomgruppierung — CO—N=N—CO — die Additionsfähigkeit von z. B. Aminen eine größere ist als in unserem System — N=

X. $C_6H_5NH-N(COOR)-NH-COOR$

XI. $CH_3-C_6H_4-NH-N(COOR)-NH-COOR$

NH —, ist leicht erklärlich und auch der Grund, warum dort diese Anlagerungsverbindungen in reiner Form erhalten werden können. Daß aber auch bei einem Tetrazan (XII), in welchem die Stickstoffdoppelbindung nun nicht mehr durch die Carbonylgruppen aktiviert ist, die Additionsfähigkeit noch vorhanden ist, geht gleichfalls aus den Untersuchungen von O. Diels hervor.

XII. $R_2N-N=N-NR_2$

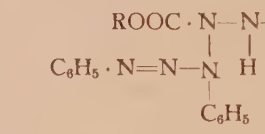
Die Bildung von Methyl-phenyl-urethan[13]) bei der Umsetzung von asymmetrischem Methylphenylhydrazin mit Azodicarbonsäureester kann nur schwer anders gedeutet werden als durch

10) B. 55, 1524 [1922].
11) A. 429, 14 [1922].
12) A. 429, 31 [1922].
13) B. 56, 1933 [1923].

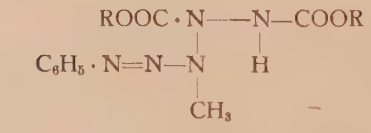
die Annahme, daß zunächst die Anlagerung des Azoesters an das bereits gebildete Tetrazen XII erfolgt. Die dabei entstehende neue Substanz mit einem sehr labilen Stickstoffvierering liefert bei ihrem thermischen Zerfall dann das Urethan.

Wir haben uns bemüht zu beweisen, daß es möglich ist, an die Stickstoffdoppelbindung des Diazoaminobenzols organische Substanzen zu addieren und bedienten uns dazu einerseits verschiedener Triazene und als der anderen Komponente des Azodicarbonsäurediäthylesters. Tatsächlich gelingt es, z. B. Diazoaminobenzol $C_6H_5N\ N \cdot NHC_6H_5$ oder seine im Kern substituierten Derivate oder auch Phenylmethyltriazen $C_6H_5N{-}N \cdot NH \cdot CH_3$ mit dem genannten Ester schon bei Zimmertemperatur in Reaktion zu bringen. Allein, sobald das Wasserstoffatom der Iminogruppe eines der Triazene durch einen Alkyl- oder Arylrest ersetzt wird, ist es nicht mehr möglich, ein derartiges Triazen mit Azodicarbonsäureester in Reaktion zu bringen. Es entstehen eben aus Diazoaminobenzol oder Phenylmethyltriazen Substanzen der Formulierung XIII und XIV,

XIII.



XIV.

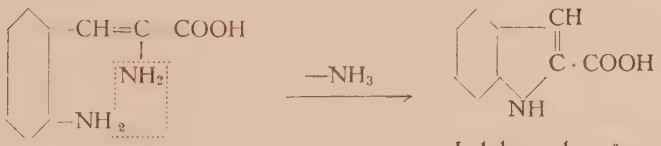


die als Beweis für die Additionsfähigkeit der Stickstoffdoppelbindung unserer Triazene nicht herangezogen werden können. Beim Erhitzen oder besser bei der Hydrierung zerfallen die erwähnten Additionsverbindungen in Hydrazodicarbonsäurediäthylester und Anilin neben anderen Zerfallsprodukten, die nicht identifiziert werden konnten.

II.

Die zur Zeit herrschende Ansicht über das Wesen des Reaktionsverlaufes beim Uebergang eines Phenylhydrazons in das entsprechende Indol wurde erstmals ausgesprochen von K. Brunner[1]) und unabhängig davon haben später G. M. Robinson und R. Robinson[2]) diese Frage im gleichen Sinne mit Hilfe einer o-Binzidimumlagerung (o,o'-diphenoiden Umlagerung) zu lösen versucht, entsprechend dem Schema:

Brenztraubensäurephenylhydrazon



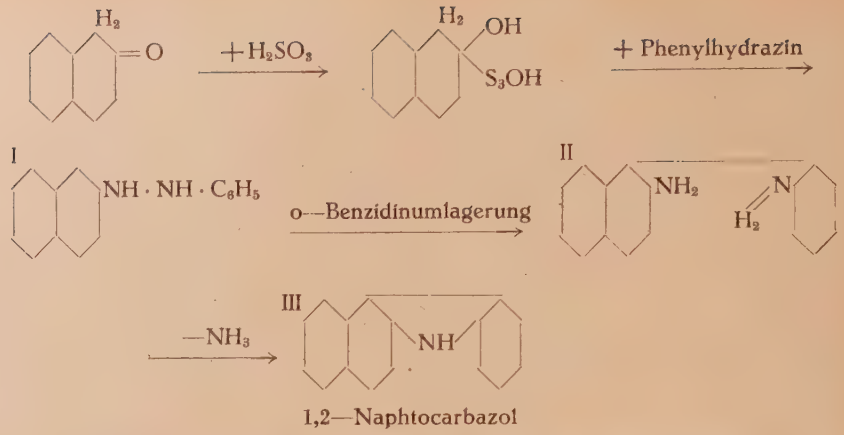
Indol-α-carbonsäure

Eine Auffassung, die viel Bestechendes für sich hatte, aber durch keinerlei experimentelle Beweise gestützt war, da es nicht gelang, einen der hypothetisch angenommenen Zwischenkörper zu fassen.

Erst in neuerer Zeit erschien eine Arbeit von W. Fuchs und F. Niszel[3]) über die Umwandlung von β-Naphtol durch phenylhydrazinschweflige Säure in Naphtocarbazol, dessen Verlauf sie folgendermaßen formulierten:

---

1) B. 31, 1945 [1898].
2) Che.Soc. 113, 639 [1918]; 125, 827 [1924].
3) B. 60, 209 [1927].

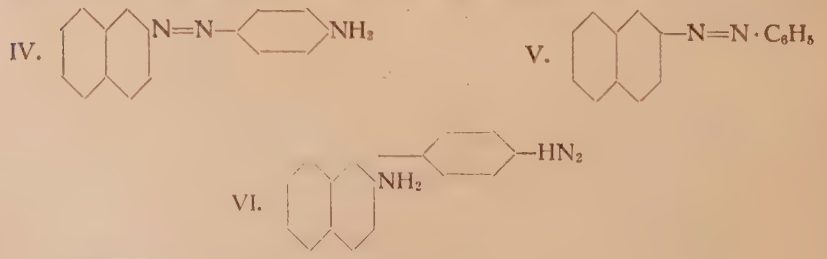


1,2—Naphtocarbazol

Für dieses Schema und zugleich für einen sicheren Beweis der Auffassung von K. Brunner und Robinson über das Wesen der Indolbildung traten W. Fuchs und F. Niszel vor allem deshalb ein, weil es ihnen gelungen war, das bisher hypothetisch angenommene Diamin (II) wenn auch in schlechter Ausbeute in Substanz zu fassen.

In einer Arbeit von A. Trißler[4]) war gegen diese Auffassung Stellung genommen worden, weil die Entstehung dieses Diamins auch auf eine ganz andere Art erklärt werden konnte. Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, das hypothetisch angenommene Phenyl-hydrazo-2-naphtyl (I) zu synthetisieren und auf sein Verhalten bei der Umlagerung durch saure Agentien zu prüfen:

Zu diesem Zwecke wurde diazotiertes β-Naphtylamin gekuppelt mit dem aus Anilin und Formaldehydbisulfitnatrium entstehenden methylanilin-sulfonsauren Salz ($C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2SO_3Na$) und zunächst das 4-Aminophenyl-azo-2-naphtyl (IV) gewonnen. Durch Entamidierung entstand daraus das Phenyl-azo-2-naphtyl (V),



4) Inaug.Diss. A. Trissler, Tübingen 1929.

dessen katalytische Hydrierung zum Hydrazokörper (I) führte. Wurde dieses Hydrazon in eine Lösung von conc. Salzsäure in Alkohol eingetragen und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, so wurde ausschließlich das o,o'-Diamino-α-phenyl-naphtalin (II) (neben wenig Naphtocarbazol [III]) erhalten, das beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt quantitativ in das 1,2-Naphtocarbazol (III) übergeht. An sonstigen Reaktionsprodukten (gesucht wurde vor allem nach Substanz VI) konnte keines isoliert werden. Damit wäre eindeutig bewiesen, daß die Ansicht von W. Fuchs über den Verlauf der Synthese des Naphtocarbazols aus β-Naphtol zu Recht besteht und gleichzeitig der Schlußstrich gezogen unter die Auffassung von K. Brunner und G. M. Robinson und R. Robinson über das Wesen des Reaktionsverlaufs der Indolsynthese von E. Fischer.

Bemerkt sei, daß die Darstellung sowohl der Substanz IV als auch V mit großen Schwierigkeiten verknüpft war, da die Reaktionen, die zu ihnen führen, nur äußerst schlechte Ausbeuten liefern trotz mannigfacher Abänderung der Reaktionsbedingungen.

Beschreibung der Versuche.

4-Nitro-diphenyltriazen [14]).

27,6 g p-Nitranilin werden in 200 ccm Wasser und 50 g Salzsäure gelöst, auf —5° gekühlt und mit einer Lösung von 14 g Natriumnitrit in 60 ccm Wasser diazotiert.

Kupplungslösung: 18,8 g Anilin, gelöst in 1200 ccm Alkohol und 28 g wasserfreies Natriumacetat, gelöst in 80 ccm Wasser werden auf —5° abgekühlt. In diese Lösung läßt man die Diazolösung unter gutem Rühren mit der Turbine langsam einlaufen. Dann wird sofort abgesaugt, erst mit eiskaltem Wasser und dann zur Entfernung der letzten Spuren von Säure mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen. Das Rohprodukt wird auf Ton und darauf im Vakuumexsiccator über Aetzkali getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 35 g; Schmp. 145° (unter Zersetzung). Nach dem Umkristallisieren aus Benzol gelbe, glänzende Nadeln. Schmp. 148° (unter Zersetzung).

14) Vgl. Bamberger, B. 28, 839 [1895].

N-Phenyl-diphenyltriazen [15]).

18,6 g Anilin werden in 200 ccm Wasser nach Zugabe von 50 g Salzsäure gelöst mit einer Lösung von 14 g Natriumnitrit in 60 ccm Wasser bei —5° diazotiert.

Inzwischen hat man eine Lösung von 33 g Diphenylamin in 1200 ccm Alkohol und 28 g wasserfreies Natriumacetat in 80 g Wasser auf —5° gekühlt. In diese läßt man die filtrierte Diazolösung unter Rühren mit der Turbine einlaufen. Es scheidet sich neben festem Rohprodukt ein dunkles Oel ab, das nach Anreiben mit wenig Alkohol noch teilweise erstarrt. Rohausbeute 12,8 g. Nach Umkristallisieren aus Ligroin (40—60°): Hellgelbe Blättchen. Schmp. 46,5°.

N-Methyl-diphenyltriazen.

18,6 g Anilin werden wie üblich diazotiert und in eine Lösung von 21,4 g Monomethylanilin in 1200 ccm Alkohol einerseits und 28 g wasserfreiem Natriumacetat in 80 ccm Wasser andererseits, die auf —5° abgekühlt ist, unter gutem Rühren einlaufen gelassen. Es scheidet sich ein dunkelrotes Oel ab. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank wird es im Scheidetrichter von der wäßrig-alkoholischen Lösung getrennt, mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdünnen der wäßrig-alkoholischen Lösung mit viel Wasser scheidet sich nach 12stündigem Stehenlassen im Eisschrank eine dunkelbraune, zähe Masse aus, aus der sich nach dem Behandeln wie oben noch eine zweite Fraktion von dunkelrotem, öligem N-Methyl-diazoaminobenzol gewinnen läßt. Es war selbst nach vierteljährlichem Stehen im Eisschrank nicht möglich, das N-Methyldiazoaminobenzol in kristallinem Zustand zu bekommen. Eine Probe wurde der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Das Vakuum stieg von 1 mm auf 7 mm; es trat unter starkem Schäumen Zersetzung ein. Auch durch Wasserdampfdestillation war es nicht rein zu erhalten [16]).

15) Vignon und Simonet, C. r. 138, 1104—5; C. 1904, I. 1595.
16) Friswell und Greene, B. 19, 2035 [1886].

4-Chlor-n-methyl-diphenyltriazen.

26 g p-Chloranilin werden in der gewohnten Weise diazotiert und in eine Lösung von 21,4 g Monomethylanilin in 1200 ccm Alkohol und 28 g Natriumacetat in 80 g Wasser, die auf —5° gekühlt ist, langsam eingetropft. Dann wird abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Schmp. des Rohprodukts 84°. Ausbeute 18,3 g. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 85,5°.

5,010 mg Subst.: 11,700 mg CO_2; 2,27 mg H_2O. —
3,273 mg Subst.: 0,481 mg Cl.
$C_{13}H_{12}N_3Cl$ (245,66).

Ber. C 63,54 H 4,92 N 17,11 Cl 14,43.
Gef C 63,70 H 5,07 Cl 14,70.

Reindarstellung von Diazoaminobenzol.

Diazoaminobenzol (Schmp. 98°) wird aus Dioxan, das über Natrium getrocknet wurde, umkristallisiert. Da das Lösungsmittel hartnäckig festgehalten wird, trocknet man die feingepulverte Substanz ungefähr 4 Stunden im Vakuum bei 50—55°. Durch darauffolgendes Umkristallisieren aus Alkohol, dem ein wenig Natriumcarbonatlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion zugesetzt wird, erhält man lange, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 103,5°[17]).

Hydrierungsversuche von Diazoaminobenzol mit Wasserstoff unter Druck und Platinoxyd als Katalysator.

1. In thiophenfreiem Benzol.

1,97 g Diazoaminobenzol werden in 50 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und nach Zugabe von 0,3 g Platinoxyd in einer starkwandigen Schüttelbirne aus Glas, die durch Druckschlauch mit einem Manometer verbunden ist, lebhaft geschüttelt. Ueberdruck 2½ Atmosphären. Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgt sehr langsam. Nach 23 Stunden war die erforderliche Menge

17) Vgl. auch J. C. Earl, Journ. Proc. Roy. Soc. New. South-Wales, 63, 89—94 [1930]; C. 1931, 1. 2612. Rosenhauer und Unger, B. 61, 392 [1928].

(250 ccm) aufgenommen. (Da infolge der behelfsmäßigen Apparatur eine gute Abdichtung nicht erreicht werden konnte, ist der Versuch ungenau.) Die vom Platin abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum bei 45° verdampft. Schmp. 102,5°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Diazoaminobenzol ergab keine Depression.

2. In über Natrium getrocknetem Dioxan.

1,97 g Diazoaminobenzol, das zweimal aus Dioxan umkristallisiert wurde, werden in 50 ccm Dioxan nach Zugabe von 0,3 g Platinoxyd bei einem Ueberdruck von 1,5 Atm. 8 Stunden lang geschüttelt. Die vom Platin abfiltrierte Lösung wird im Vakuum eingeengt. Schmp. 102,5°.

3. Der gleiche Ansatz wurde nun bei 3 Atm. Ueberdruck geschüttelt. Nach 7 Stunden war die erforderliche Menge Wasserstoff verbraucht. Die nach dem Abfiltrieren und Einengen abgeschiedene Substanz wurde nun zweimal aus Dioxan umkristallisiert und im Vakuum bei 55° getrocknet. Schmp. 103,5—104°.

4. In thiophenfreiem Benzol bei 50°.

Die bei Versuch 3 erhaltene Substanz wurde nun in 50 ccm Benzol gelöst, nach dem Erwärmen auf 50° mit 0,3 g Platinoxyd versetzt und 7½ Stunden lang geschüttelt. Ueberdruck bei 50° 3 Atm. Die nach dem Einengen im Vakuum bei 50° ausgeschiedene Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 105,5°. Mischschmelzpunkt mit reinem Diazoaminobenzol 104,5°.

Diese Versuche zeigen, daß es nicht möglich war, unter den angegebenen Bedingungen eine Hydrierung des Diazoaminobenzols zu erreichen. Dagegen wurde durch anscheinende Hydrierung der anhaftenden Verunreinigungen eine weitere Erhöhung des Schmelzpunkts erreicht.

4,4'-Dichlor-N-Methyl-diphenyltriazen.

26 g p-Anilin werden in 200 g Wasser suspendiert und nach Zugabe von 50 g Salzsäure bei —5° mit einer Lösung von 14 g Natriumnitrit in 60 g Wasser wie üblich diazotiert. Inzwischen werden 25 g p-Chlormonomethylanilin in 1200 ccm Alkohol und 30 g wasserfreies Natriumacetat in 80 g Wasser gelöst und auf —5° abgekühlt. In diese Lösung läßt man die Diazoniumlösung unter gutem Rühren langsam einlaufen. Nach einer Viertelstunde wird abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gründlich ausge-

waschen und im Exsiccator getrocknet. Schmelzpunkt des Rohprodukts 65°, Ausbeute 28 g. Aus Ligroin (40—60°) und dann aus Alkohol umkristallisiert, erhält man gelbrote Blättchen vom Schmp. 78°.

5,269 mg Subst.: 10,755 mg CO_2; 1,90 mg H_2O. —
$C_{13}H_{11}N_3Cl_2$ (280,11).

Ber. C 55,72 H 3,96 N 15,01 Cl 25,31.
Gef. C 55,52 H 4,03 N 14,99.

4,4'-Dichlor-diphenyltriazen.

26 g p-Chloranilin werden wie üblich diazotiert und mit einer Lösung von 26 g p-Chloranilin in 1200 g Alkohol und 28 g wasserfreiem Natriumacetat in 60 ccm Wasser bei —5° gekuppelt. Nach dem Absaugen wird mit Wasser gründlich gewaschen. Ausbeute an Rohprodukt 40 g. Schmelzpunkt 133°. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge schmilzt das p,p'-Dichlor-diphenyltriazen bei 134,5°. Feine, gelbe, verfilzte Nädelchen [18]).

4-Chlor-N-methyl-methyl-phenyltriazen.

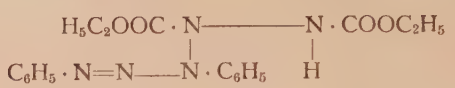
32 g p-Chloranilin werden in 220 g Wasser gelöst, mit 61,5 g Salzsäure versetzt, auf —5° gekühlt und mit einer Lösung von 17,2 g Natriumnitrit in 75 ccm Wasser diazotiert. Inzwischen werden 20,4 g salzsaures Dimethylamin in 1400 g Alkohol und 70 g wasserfreies Natriumacetat in 140 ccm Wasser gelöst und auf —8° gekühlt. In diese Lösung läßt man die Diazoniumlösung unter intensiver Durchmischung mit einem Rührer einlaufen. Es wird sofort abgesaugt, mit viel eiskaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Ligroin (40—60°) umkristallisiert, erhält man bernsteingelbe Nadeln vom Schmp. 62,5°. Ausbeute 23 g.

0,1240 g Subst.: 0,2386 g CO_2, 0,0645 g H_2O. —
0,1262 g Subst.: 25,6 ccm N (trocken) 732 mm, 18°.
$C_8H_{10}N_3Cl$ (183,56).

Ber. C 52,35 H 5,49 N 22,90 Cl 19,33.
Gef. C 52,48 H 5,62 N 22,97.

18) Meldola und Streatfield, Soc. 53, 670 [1888].

Versuche zur Darstellung von Additionsprodukten aus Triazenen und Azodicarbonsäureester.



1. 1,97 g Diazoaminobenzol (aus Dioxan umkristallisiert, Schmp. 103,5°) werden in 30 ccm absolutem Aether gelöst und 1,8 g Azodicarbonsäurediäthylester unter gutem Schütteln zugegeben. Dann wird auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung vollkommen klar geworden ist und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am nächsten Tag wird abgesaugt. Auf der Nutsche bleibt eine dunkle, halbfeste Masse, die nach dem Waschen mit wenig Aether und Alkohol hellockerfarben ist. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt die Substanz bei 108° unter starker Zersetzung. Durch nochmaliges Umkristallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 110°. In Ligroin ist die Substanz ziemlich schwer löslich.

0,1161 g Subst.: 0,2474 g CO_2, 0,0601 g H_2O. —
0,1156 g Subst.: 19,65 ccm N (trocken) 19°, 730 mm.
$C_{18}H_{21}O_4N_5$ (371,20).

Ber. C 58,19 H 5,70 N 18,87.
Gef. C 58,12 H 5,79 N 19,09.

2. 1,3 g N-Methyl-diphenyltriazen werden in 20 ccm absolutem Aether gelöst und 0,9 g Azodicarbonsäurediäthylester zugegeben. Es tritt keine Reaktion ein.

Eine zweite Probe wurde 3 Wochen im Eisschrank sich selbst überlassen. Auch hier war es nicht möglich, ein kristallines Produkt zu erhalten.

3. 4,9 g p-Chlor-N-methyl-diphenyltriazen werden in 30 ccm absolutem Aether gelöst und 3,5 g Azodicarbonsäureester zugegeben. Es kristallisieren neben viel unverändertem Ausgangsmaterial (Schmp. 78°) lange, rote Prismen vom Schmp. 151° aus. Rohausbeute 0,15 g. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 158°. Die Substanz ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in Alkohol und Aether ziemlich

schwer löslich. Die Ausbeute konnte trotz vieler Versuche, bei denen das Lösungsmittel geändert wurde, nicht verbessert werden. Größere Ansätze geben noch schlechtere Ausbeute.

0,1284 g Subst.: 0,3039 g CO_2, 0,0645 g H_2O. —
0,1276 g Subst.: 19,10 ccm N (trocken) 21°, 728 mm.

Gef. C 64,55 H 5,62 N 16,66.

4,754 mg Subst.: 11,230 mg CO_2, 2,28 mg H_2O. —
2,906 mg Subst.: 0,401 ccm N (trocken) 20°, 757 mm.
3,152 mg Subst.: 0,356 mg Cl.

Gef. C 64,47 H 5,37 N 16,01 Cl 11,29.

4. 1 g Phenyl-diphenyltriazen wird in 15 ccm Aether gelöst und mit 0,6 g Azodicarbonsäureester versetzt. Es bildet sich eine dunkle, zähe Masse, aus der selbst nach langem Stehen kein kristallines Produkt zu erhalten war.

5. 1,3 g Phenyl-methyltriazen (Schmp. 38°) werden in 10 ccm absolutem Aether gelöst und 1,8 g Azodicarbonsäureester zugegeben. Sobald ein dicker Kristallbrei entstanden ist, wird abgesaugt und mit wenig absolutem Aether gewaschen. Ausbeute an Rohprodukt 2 g. Hellockergelbe, feine Kriställchen vom Schmp. 68—70°. Aus Ligroin (40—60°) umkristallisiert, ist die Substanz noch schwach gelb gefärbt. Nach weiterem Umkristallisieren, zuletzt aus wenig Alkohol, schmilzt die Substanz bei 79°. Farblose, feine Kriställchen.

0,1326 g Subst.: 0,2449 g CO_2, 0,0764 g H_2O. —
0,1306 g Subst.: 26,20 ccm N (trocken) 18°, 742 mm.
$C_{13}H_{19}N_5O_4$ (309,188).

Ber. C 50,45 H 6,19 N 22,65.
Gef. C 50,38 H 6,42 N 22,95.

5 g dieses Additionsproduktes wurden in einem Porzellanschälchen im Metallbad durch Erhitzen auf 120—125° zersetzt. Nachdem die heftige Stickstoffentwicklung aufgehört hat, bleibt eine braune, sirupöse Masse zurück, die nach längerem Stehen eine geringe Menge farbloser Kristalle abscheidet. Der Inhalt des Schälchens wurde im Wasserdampfstrom destilliert, das Destillat ausgeäthert und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb eine geringe Menge eines dunklen Oels, das sich beim Erwärmen mit alkoholischem Kali und Chloroform durch Isonitrilbildung als

primäres Amin erwies. Der wäßrige Rückstand im Destillierkolben wurde ebenfalls ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung kristallisierten nach dem Einengen farblose Nadeln vom Schmp. 126°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 135°. Mischprobe mit Hydrazodicarbonsäurediäthylester (Schmp. 135°) gab keine Depression. Beim Verdampfen der ätherischen Mutterlauge blieb ein dunkles Oel zurück, das mit verdünnter Salzsäure verrieben wurde. Dann wurde mit Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht, ausgeäthert, der Aether verdampft und der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen. Beim Versetzen mit Brom fielen grauweiße Kriställchen aus. 2, 4, 6-Tribromanilin.

Hydrierung des Additionsprodukts.

3,09 g reine Substanz (1/100 Mol angenommen) werden in 6 ccm Dioxan gelöst und nach Zugabe von 0,3 g Platinoxyd mit Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierung verläuft äußerst langsam. Zur Aufnahme von 500 ccm Wasserstoff waren fünf Arbeitstage erforderlich. Nach dem Abdampfen im Vakuum und Waschen mit wenig Ligroin (40—60°) bleiben 1,1 g grauweiße Kriställchen vom Schmp. 132—133° zurück. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol beträgt der Schmp. 135°. Mischprobe mit Hydrazodicarbonsäurediäthylester gab keine Schmelzpunktsdepression. Das ätherische Filtrat wurde wie oben weiter verarbeitet. Die Carbylaminreaktion verlief positiv, in einer zweiten Probe fiel auf Zusatz von Brom Tribromanilin aus.

6. 1,83 g p-Chlor-phenyl-N-dimethyltriazen wurden in 5 ccm absolutem Aether gelöst und mit 1,74 g Azodicarbonsäureester versetzt. Nach längerem Stehen wurde der Inhalt des Kölbchens teilweise kristallin. Die schwach gelbgefärbten Kristalle erwiesen sich aber als unverändertes Ausgangsmaterial. Auch nach Zugabe von überschüssigem Azodicarbonsäureester trat keine Reaktion ein.

7. 2,8 g p,p'-Dichlor-n-methyl-diphenyltriazen wurden in 15 ccm absolutem Aether gelöst und 1,74 g Azodicarbonsäureester zugegeben. Die Versuche, ein Additionsprodukt zu bekommen, waren hier ebenfalls erfolglos.

2-Aminonaphtyl-1-azo-phenyl aus Diazoaminobenzol und β-Naphtylamin.

Werden 4 g Diazoaminobenzol, 3 g β-Naphtylamin, 3 Tropfen 2—n Natriumcarbonatlösung und 2 ccm Methylalkohol siebenmal 24 Stunden in einem geschlossenen Kölbchen mit aufgesetzter sieren aus Ligroin (75—90°) den Azofarbstoff vom Schmp. 104° Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdestillation von β-Naphtylamin befreit, so bleibt ein rotbrauner Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol und zweimaligem Kristallisieren aus Ligroin 75—90° den Azofarbstoff vom Schmp. 104° liefert in einer Ausbeute bis zu 2 g. Derselbe gibt mit dem auf die übliche Art und Weise dargestellten 2-Aminonaphtyl-1-azophenyl keine Schmelzpunktsdepression. Bemerkt sei, daß das zur Verwendung gelangte Diazoaminobenzol mehrmals aus Alkohol, dem etwas Alkali zugesetzt war, und wiederholt aus Dioxan (ebenfalls mit Zusatz von Alkali) umkristallisiert wurde und den Schmelzpunkt 103.5° zeigte. Ebenso war das β-Naphtylamin durch wiederholte Kristallisation aus stark alkalisch reagierendem Wasser von jeder Spur einer Säure befreit und zum Schluß vor dem Trocknen noch mit alkalischem Wasser nachgewaschen worden.

An Stelle des oben verwendeten Natriumcarbonats konnte mit dem gleichen Erfolg Natriummethylatlösung verwendet werden.

Umlagerungs- und Kupplungsversuche von Naphtylphenyltriazen in 1-n salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Anilinchlorhydrat.

A. Mit Naphtylphenyltriazen.

1. 2,5 g fein gepulvertes Naphtylphenyltriazen werden bei 0° in eine Mischung von 4 g Anilinchlorhydrat und 12 ccm 1—n Salzsäure eingetragen und in den Eisschrank gestellt. Von Zeit zu Zeit wird mit einem Glasstab sorgfältig zerrieben. Nach 8 Tagen wird abgesaugt, mit eiskaltem Wasser und Aether sorgfältig gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Ligroin (75 bis 90°) erschöpfend extrahiert und umkristallisiert. Ausbeute roh:

1,85 g. Nach Extraktion 1,5 g. Schmp. 157°. Der Mischschmelzpunkt mit 2-Aminonaphtyl-1,2'-azonaphtyl (159°) gab keine Depression

2. 2,5 g Naphtylphenyltriazen, 4 g Anilinchlorhydrat und 18 ccm 1—n HCl. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute roh 1,62 g. Nach Extraktion 1,3 g (rein).

3. Ansatz wie oben, jedoch 24 ccm 1—n HCl. Ausbeute roh 1,45 g, nach Extraktion rein 1,14 g.

4. Ansatz wie oben, jedoch 30 ccm 1—n HCl. Ausbeute roh 1,40 g, nach Extraktion rein 1,10 g.

5. Ansatz wie oben, jedoch 36 ccm 1—n HCl. Ausbeute roh 1,1 g nach Extraktion rein 0,95 g.

6. Ansatz wie oben, jedoch 18 ccm 2—n HCl. Ausbeute roh 1,06 g, nach Extraktion rein 0,8 g.

7. Ansatz wie oben, jedoch 24 ccm 2—n HCl. Ausbeute roh 0,95 g, nach Extraktion rein 0,72 g.

B. Mit festem β-Naphtyldiazoniumchlorid.

1. 1,9 g festes β-Naphtyldiazoniumchlorid werden bei 0° in eine Mischung von 4 g Anilinchlorhydrat und 12 ccm 1—n Salzsäure eingetragen und wie bei A. weiterbehandelt (Dauer des Versuchs ebenfalls 8 Tage). Ausbeute roh 0.6 g. nach Extraktion rein 0,31 g.

2. Derselbe Ansatz, jedoch mit 18 ccm 1—n HCl. Ausbeute roh 0,54 g, nach Extraktion rein 0,28 g.

3. Derselbe Ansatz, jedoch mit 24 ccm 1—n HCl. Ausbeute roh 0,49 g, nach Extraktion rein 0,26 g.

4. Wie oben, jedoch 30 ccm 1—n HCl. Ausbeute roh 0,44 g, nach Extraktion rein 0,25 g.

5. Ansatz wie oben, jedoch 36 ccm 1—n HCl. Ausbeute roh 0,37 g, nach Extraktion rein 0,23 g.

6. Ansatz wie oben, jedoch mit 18 ccm 2—n HCl. Ausbeute roh 0,15 g, nach Extraktion rein 0,10 g.

7. Ansatz wie oben, jedoch mit 24 ccm 2—n HCl. Ausbeute roh 0,14 g, nach Extraktion rein 0,07 g.

8. Ansatz wie oben, jedoch mit 30 ccm 2—n HCl. Ausbeute roh 0,13 g, nach Extraktion rein 0,05 g.

Kupplung von festem β-Naphtyldiazoniumchlorid und Phenyldiazoniumchlorid in wässriger Lösung mit Anilin.

5 g festes Diazoniumchlorid und 18 g festes β-Naphtyldiazoniumchlorid, die durch sorgfältiges Auswaschen mit eiskaltem Alkohol und Aether von den letzten Spuren Salzsäure befreit waren, werden zu einer auf —5° gekühlten Lösung von 20 g Anilinchlorhydrat in 250 ccm Wasser gegeben und in den Eisschrank gestellt.

Nach 17 Stunden wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat kommt in den Eisschrank zurück. Roh, trocken 4,05 g. Diese werden mit Ligroin (75—90°) extrahiert. Ausbeute 2,4 g, Schmp. 144.5°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 158°. Nach weiteren 48 Stunden wird wieder abgesaugt und das Rohprodukt wie oben gereinigt. Ausbeute roh 2,3 g, nach Extraktion rein 1,55 g. Schmp. 148°.

Nach weiteren vier Tagen wird wieder abgesaugt. Ausbeute roh, trocken 1.74 g, nach Extraktion rein 1,0 g. In den vereinigten Ligroinfiltraten fanden sich nach dem Einengen 0,16 g dünner, leuchtend hellroter Nadeln vom Schmp. 103,5°. Die Mischprobe mit 2-Aminonaphtyl-1-azo-phenyl gab keine Depression.

Darstellung von p-Amino-phenyl-azo-2-naphtyl vom Schmp. 204°.

38.4 g β-Naphtylamin werden in 400 ccm Wasser und 136 g Salzsäure von 20° Baumé heiß gelöst, dann in Eiwasser gestellt und sofort unter kräftigem Rühren 160 g Eisstücke zugegeben. Dann wird in einer Kältemischung auf mindestens 5° heruntergekühlt. Der entstandene salzsaure β-Naphtylaminbrei wird mit einer auf 0° gekühlten Lösung von 18,9 g Natriumnitrit in 140 ccm Wasser bei —5° diazotiert, noch eine halbe Stunde bei 0° weiter gerührt und von Verunreinigungen abgesaugt. Inzwischen wird eine Lösung von 24,8 g Anilin, 36 g Formaldehydbisulfitnatrium und 200 ccm Wasser bei 70° hergestellt, warm in 2 Liter kalten Alkohol eingegossen und unterhalb 0° tropfenweise mit 33,6 g Salzsäure von 20° Baumé angesäuert.

In die eiskalte Lösung, aus der sich kleine farblose Kristalle abzuscheiden beginnen, läßt man langsam bei 0° die filtrierte Diazolösung einlaufen und rührt unter guter Kühlung noch

8 Stunden. Man läßt nun noch 12 Stunden im Eisschrank stehen und saugt ab.

Das schwarzviolette salzsaure Salz (46 g) wird mit absolutem Alkohol gewaschen und in einer Reibschale mit 4—n Natronlauge zerlegt. Es entsteht eine rotbraune Masse (42,5 g), die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum mit 250 ccm Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht wird. Man saugt heiß ab und wäscht mit kaltem Alkohol nach. Aus dem alkoholischen Filtrat kristallisiert eine gelbbraune Masse in schönen Flittern, die identisch ist mit dem Filterrückstand (es wurden wechselnde Mengen, 6—14 g, erhalten). Die Kristallmasse wird scharf getrocknet, fein verrieben und mit der ebenfalls fein verriebenen Hauptmenge vereinigt. Die Gesamtmenge des rot- bis gelbbraunen Körpers (ein Natriumsalz) wird darauf auf dem Wasserbad mit einer Lösung von 35 g Aetznatron in einem Liter Wasser unter häufigem Umschütteln eine Stunde lang erhitzt, wobei die Farbe heller wird. Nun wird abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen, im Dampftrockenschrank und dann im Vakuumexsiccator vollständig getrocknet. Ausbeute an unreiner Substanz 25—30 g.

Das Umlösen erfolgt aus einem Gemisch von 400 ccm Benzol und 120 ccm Pyridin. Man erhält als erste Fraktion 10—12 g völlig reine Substanz vom Schmp. 204°. Beim Absaugen wird die Substanz noch gründlich mit Benzol gewaschen. Aus der tief dunkel gefärbten Mutterlauge erhält man durch starkes Einengen (auf ca. 100 ccm) und Versetzen mit kaltem Benzol noch eine zweite, etwas dunklere Fraktion (3,5 g) vom Schmp. 202°.

Entamidierung des p-Aminophenyl-azo-β-naphtyls vom Schmp. 168,5°.

7,3 g der Aminoazoverbindung werden heiß gelöst in 175 ccm Alkohol und 8,7 g konzentrierter Schwefelsäure in 35 ccm Alkohol unter gutem Umrühren langsam zugegeben und rasch auf —5° gekühlt. Das schwefelsaure Salz des Farbstoffs scheidet sich dabei ab. Nunmehr gibt man die eiskalte Suspension in eine Bierflasche, versetzt mit einer ebenfalls stark gekühlten Lösung von 2,5 g Natriumnitrit (20 % Ueberschuß) in 10 ccm Wasser und schüttelt die gut verschlossene Bierflasche zwei Tage lang

auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur. Nach dem Abnutschen gibt man den Filterrückstand langsam in 125 ccm auf etwa 60—70° vorgewärmten normalen Propylalkohol und kocht zwei Stunden am Rückflußkühler. Nachdem man etwa zwei Drittel des Propylalkohols im Vakuum wieder entfernt hat, gibt man die rote Lösung in etwa 250 ccm Wasser und läßt über Nacht in der Kälte stehen. Dadurch scheidet sich das Phenyl-azo-2-naphtyl in schmutzigrotbraunen Flocken ab, die man abfiltriert und nach dem Waschen mit Wasser im Vakuum scharf trocknet. Nach dem Ausziehen im Extraktionsapparat mit Ligroin (40 bis 60°) und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 1,3 g = 19 % einer lebhaft roten Substanz. Diese wird aus reinem Dioxan, darauf zweimal aus Ligroin (40—60°) und zuletzt aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 84,5°.

0,1580 g Subst.: 0,4782 g CO_2; 0,0762 g H_2O.
$C_{16}H_{12}N_2$ (232,20).

Ber. C 82,72 H 5,21.
Gef. C 82,57 H 5,39.

Katalytische Hydrierung des Phenyl-azo-2-naphtyls vom Schmp. 84,5°.

2,6 g Phenyl-azo-2-naphtyl wurden in 10 ccm reinem Dioxan gelöst. Inzwischen wurden 0,3 g Platinoxyd in 10 ccm Dioxan suspendiert und im Schüttelkolben reduziert. Nach Zugabe der roten Phenyl-azo-2-naphtyl-Lösung erfolgte die Aufnahme der zur Reduktion erforderlichen Menge Wasserstoff (250 ccm) in 15 Minuten, wobei sich die Lösung vollkommen entfärbte. Diese wurde im Stickstoffstrom durch einen Glasfiltertiegel filtriert und das Dioxan im Vakuum entfernt. Das Phenyl-hydrazo-2-naphtyl ist sehr unbeständig und färbt sich an der Luft rasch gelb. Schmp. 101°.

2,5 g des Phenyl-hydrazo-2-naphtyls werden in 15 ccm heißem Alkohol gelöst und eine Mischung von 5 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm Alkohol zugegeben. Dabei erfolgt stürmische Reaktion. Man läßt 12 Stunden stehen und saugt im Exsiccator Alkohol und Salzsäure ab. Die zurückbleibende Schmiere wird mit Sodalösung verrieben und die jetzt ausgeschiedene, feste farblose Substanz im Exsiccator scharf getrocknet. Ausbeute roh 2,25 g.

Das Rohprodukt wird mit Ligroin (40—60°) extrahiert, bis die anfangs rotgelbe Lösung farblos abläuft. Rückstand 1,5 g. Schmelzpunkt 146°. Aus dem Ligroin erhält man 0,45 g einer dunklen, zähen Masse. Diese wird mit Ligroin (40—60°), dem einige Tropfen Benzol zugesetzt sind, ausgekocht. Nach dem Abgießen des Lösungsmittels läßt sich der Rückstand zu einem schwach braun gefärbten Pulver zerreiben. Schmp. 142°. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin steigt der Schmelzpunkt auf 154°. Aus der Mutterlauge kristallisiert eine geringe Menge (0,05 g) einer fast farblosen Substanz aus, die, aus Ligroin unter Zusatz von wenig Benzol umkristallisiert, bei 104° schmilzt. Der Rückstand der ersten Extraktion (1,5 g) wird mit Ligroin (75—90°) extrahiert. Aus der Lösung erhält man nach dem Einengen eine Substanz vom Schmp. 149,5—150,5°. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin (75—90°) schmilzt sie konstant bei 154°. Sie ist ebenso wie die bei der ersten Extraktion erhaltene Substanz gleichen Schmelzpunkts mit dem von Fuchs und Niszel dargestellten o,o'-Diamin-α-phenyl-naphtalin identisch.

Eine Probe wurde im Reagensglas im Metallbad auf 160 bis 200° erhitzt. Der Rückstand, Pheno-naphto-carbazol, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 135°.

Lebenslauf.

Am 4. Februar 1900 wurde ich, Walter Thier, als Sohn des Kaufmanns Ludwig Thier in Stuttgart geboren. Daselbst besuchte ich die Oberrealschule. 1918 im Heeresdienst stehend, bestand ich 1920 die Reifeprüfung. Das Studium der Chemie begann ich im WS. 1920/21 an der Universität München. Im WS. 1925/26 siedelte ich nach Tübingen über, wo ich im Sommer 1926 das erste und im WS. 1928/29 das zweite Verbandsexamen bestand. Von dieser Zeit ab war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.